

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-129238

⑬ Int. Cl.³

識別記号

序内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)5月17日

C 08 J 8/26
C 08 L 23:02

CES

8517-4F

審査請求 未請求 請求項の数 8 (全9頁)

⑮ 発明の名称 多層、微孔質ポリオレフィンシート物質およびその製造方法

⑯ 特 願 平1-177869

⑰ 出 願 平1(1989)7月10日

優先権主張 ⑱ 1988年10月14日 ⑲ 米国(US) ⑳ 257949

⑳ 発 明 者 ジェームス スチーブ アメリカ合衆国ミネソタ州 セント ボール, 3エム センター (番地なし)

㉑ 出 願 人 ミネソタ マイニング アンド マニファ クチュアリング カンパニー

㉒ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

多層、微孔質ポリオレフィンシート物質およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 自発的に多孔質、かつ、接合前と実質的に同じ気孔率を有する少なくとも2層の微孔質ポリオレフィン層から成ることを特徴とする多層、微孔質ポリオレフィンシート物質。

(2) 前記の層が、同じ気孔率を有する請求項1のシート物質。

(3) 前記の層が、異なる気孔率を有する請求項1のシート物質。

(4) 前記の層が、同じポリオレフィン物質である請求項1のシート物質。

(5) 前記の層が、異なるポリオレフィン物質である請求項1のシート物質。

(6) 前記のポリオレフィンが、ポリエチレン、ポリプロピレンまたはそれらの混合体である請求項1のシート物質。

(7) 多層、微孔質ポリオレフィンシート物質の製造方法であって、

① ポリオレフィンと、ブレンドの溶融温度で該ポリマーと混和性であるが冷却すると相分離を起す添加剤とを溶解混合し、該溶液から層を形成し、該層を非平衡相分離を起す速度で、かつ温度まで冷却し、そして、該層を凝固するまで冷却することによって少なくとも2層の微孔質ポリオレフィン層を形成し;

② 前記のポリオレフィンを溶融させる溶剤を使用して各層から前記の添加剤を抽出し、そして該溶剤を蒸発させるか、または該溶剤を蒸発させる前に、そして該溶剤から前記の添加剤を抽出し;そして

③ 該溶剤を乾燥させて前記の溶剤を除去して該溶剤層を接合させる

施工段から成ることを特徴とする前記の方法。

(8) 前記のシート物質の延伸をさらに含む請求項7の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明の背景

本発明の分野

本発明は、微孔質フィルムのもろみミレート、その製造方法およびこれらから製造された物品に関する。

従来技術

多孔質および微孔質ポリマー フィルムは当業界において周知である。所望の性質を有するこれらのフィルムの製造方法には、通常、フィルムの延伸が含まれ、この延伸工程によつてフィルムはさらにつまくなる。

微孔質フィルムには多岐の用途があるが、この厚さのフィルムを作るには延伸前に押出機から厚い膜層を有する非生産的押出物を必要とする。これらのフィルムは、熱伝導、相分離および沈殿析出のために、生産的でない。うすいフィルムの所望のフィルム厚さの膜をうめるためには相互にラミネートすればよい。

多孔質ポリマー物質の伝統的な接着は接着剤および(または)温度/圧力法のいずれかで行なわ

れる。接着剤または接着剤は、物質の熱分解温度中にかなりの距離浸し、それによつて層を機械的に適当な位置に固定する。温度/圧力法には、カレンダー掛け、張込のあるニツプによる点接合、超音波接着などが含まれる。これらの方法では、一般に、界面における層の微孔率を変化させ、従つて、貼合せフィルムの内部微孔率および空隙容積に不利な影響を及ぼす。これらの方法はまた、非ポリマーフィルム物質の包含、異物による汚染、非連続な中間層接着および不適切な界面接着の不利を有する。これらの異界面の妨害は、ラミネート全体に連続的、非粘着および均一割合がしばしば所望されるような微孔フィルムの利用度に影響を及ぼす。

U. S. P. No. 4, 650, 730

(Lundquist 等) には、バッテリーセパレーターとして有用な多孔シート物質であつて、各々が予め決められた長さ、幅および10ミル未満の厚さを有する微孔シート物質の少なくとも2層を有する多孔シート物質が提示されている。この多

層シート生成物は、少なくとも1枚の第1シートを少なくとも1枚の第2シートで同時伸長によつて上を覆い、これらをニツプローラー、カレンダー掛けなどに処するような慣用方法によつて形成される。あるいはまた、シート生成物は第2シートを通常はポリマーまたは可塑剤である第1組成物で塗布し、次いで可塑剤を除去することによつても形成できる。

U. S. P. No. 4, 385, 093およびNo. 4, 478, 665 (Hubis) には、多成分、多孔質ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 物品が提示されている。該物品は層を有するPTFEの膜底材を表面に接着させておき、乾燥させて溶剤を除去し、次いで1方向以上に延伸する。膜底材表面の接触の緊密度は、接触用のプレスまたは1組のカレンダーロールの作用によるような圧力法の適用によつて促進される。

PTFEは常湿潤性を示し、従つて、PTFEのカレンダー掛けは、カレンダーを掛けしたシートの厚さを減少させるのみならず、

PTFEシートを冷間摩擦する。この冷間摩擦または常湿潤性はこの発明の接着を生ずる。

U. S. P. No. 4, 187, 390 (Gore) およびICI Americas Inc. Technical Bulletin [The Processing of PTFE Coagulated Dispersion Powders] 7~4頁には、圧縮または剪断力によるPTFEの形成が記載されている。

U. S. P. No. 4, 247, 498 (Castro) には、比較的小さいサイズの微孔によつて接続されている気泡を有する比較的均質、三次元気泡構造を特徴とする微孔質ポリマーが提示されている。この微孔質ポリマーは、ポリマーおよび溶剤溶液の混合物を加熱して、均質な溶液を形成し、該溶液が統一微孔形成を開始するような非平衡熱力学条件下で冷却し、かつ、該冷却を凝縮相が實質的に取除温度に達するまで続けることによつて熱可塑性ポリマーから製造される。

U. S. P. No. 4, 539, 255 (Shipman) には、熱可塑性ポリマーの多量のランダムに分散されて配位された導管、不均一形状因子であり、

融解熱可塑性粒子が熱可塑性ポリマーの凝縮のフィブリルによつて連続されていることを特徴とする微孔質シート物質が開示されている。このシート物質は、結晶性熱可塑性ポリマーと該熱可塑性ポリマーとポリマーの溶融温度で融和性であるが、該ポリマーの結晶化温度またはそれ以下の温度に冷却すると相分離を起す化合物とを密着融合して融解凝ブレンドの付形物品を形成し、該付形物品をポリマーが結晶化する温度に冷却して熱可塑性ポリマーと前記の化合物間に相分離を起させることによつて製造される。

U. S. P. 第4, 726, 989

(Krozinski) には、結晶性熱可塑性ポリマーと、その様に熱可塑性ポリマーの結晶化を誘発しうる成核剤およびポリマーの溶融温度で熱可塑性ポリマーと融和性であるが該ポリマーの結晶化温度またはそれ以下の温度に冷却すると相分離を起す化合物とを密着融合し、該溶融ブレンドの付形物品を形成し、成核剤が熱可塑性ポリマーの結晶化を誘発し、熱可塑性ポリマーと前記の化合物間

に相分離を起す温度に該付形物品を冷却させることによつて製造される成核剤を配合した微孔質物質が開示されている。

本発明の要約

本発明は、膜が自発的に接合し、かつ、接合部と実質的に同じ微孔率を有する少なくとも2層の微孔質ポリオレフィン膜から成る多層、微孔質シート物質に關する。この層は同じまたは異なる微孔率を有してもよく、該層は例えばポリエチレン、ポリプロピレンまたはそれらの混合物のような同じか異なるポリオレフィンでもよい。この層は同じ有効微孔寸法を有してもよく、または該層は異なる有効微孔寸法を有し、例えば物質全体にわたつて均配有効微孔を生成してもよい。

更なるべきことに、外部から何等の物理的手段を必要とすることなく接着が行なわれる。従つて、ラミネートの中間層境界は強固されず、ラミネートの各シートは次のシートの界面までその特性を保留している。

本発明の膜の中間層接着の利点は、高い中間層

接合強度、人工的接合により妨害されることの無い個々の層の特性の保留および異なる性質の層を接合させることである。例えば、同様なシートのラミネートの微孔率および空隙容積は、接着させる前の個々のシートのものと同じである。また、これらの特性はラミネートの各シートの特性を変化させることによつて各種の要求通りに適合させることができる。

本発明は、

(a) ポリオレフィンと、ブレンドの溶融温度でポリマーと融和性であるが冷却すると相分離する成核剤とを密着融合し、該溶融膜から膜を形成し、該膜を非平衡相分離を誘発する速度および厚度まで冷却し、そして冷却して該膜を凝固させる；

(b) 前記のポリオレフィンを露出させる溶剤を使用して各層から成核剤を抽出し、溶剤蒸留膜を接合させ、または該溶剤蒸留膜を接合させ、かつ、該接合部から溶剤を抽出し、そして

(c) 該接合部を乾燥させて溶剤を除去し、該接合部を接合させる

施工工程から成る多層、微孔質ポリオレフィンシートの製造方法にも関する。

更なるべきことに、本発明の微孔質ポリオレフィンシートは多層接着は、接着剤のような結合剤を使用することなく、カレンダー掛けのような外部圧縮力を使用することなくおよび熱を加えることなくラミネートが形成できる。ラミネートに外部から加えられたかく乱のすべては中間層境界に与えられない影響を及ぼす。

これらの層は、厚さにより、接着剤の除去前または乾燥および接着後に延伸する。乾燥後に延伸に形成された接合は、一般に、膜内の結合性より強い。

本発明の詳細な説明

本発明において有用な微孔質ポリオレフィン膜は、液-液熱力学、非平衡相分離、または液-固熱力学、非平衡相分離のいずれかで形成できる。液-液相分離が起つたとき、空隙を含む気泡は、線状、レース状または半連続的境界によつて包まれる。延伸すると気泡は延伸の方向に引伸ばさ

れる。延伸製品の気泡は、一般に、主軸：小軸のアスペクト比が1.0以上であり、主軸が一般に製品の表面と平行に並んでいる楕円体形状である。液-固相分離が起こったとき、物質は、多数の領域を置いてランダムに配列された不均一形状、零価の熱可塑性ポリマー粒子、該物質全体前駆体は互に分離しており、相互に連続し、熱可塑性ポリマーから成る複数のフィブリルによって相互に連結されている微小孔の網目構造を有する物質が得られる。フィブリルは延伸によって引伸ばされ、熱可塑性ポリマー粒子間に比較的大きい空間および増加された気孔率を付与する。液-固相分離は、例えばU. S. P. No. 4, 247, 498 (Castro) に、および液-固相分離は、例えば、U. S. P. No. 4, 539, 256 (Shipman) に記載されている。

本発明において有用なポリオレフィンには、好ましくはエチレンおよびプロピレンのポリマーのみならず1-オクテン、1-ブテン、1-メチル-4-ペンテン、スチレンなどのポリマーおよ

び重合して結晶性および非結晶性セグメントを含むことができる2種以上のかようなオレフィンのポリマーおよびアイソタクチックポリプロピレンとアタクチックポリブレン、アイソタクチックポリスチレンおよびアタクチックポリスチレンの混合物のようなかようなポリマーの立体特徴性物質の混合物が含まれる。

ポリオレフィンと溶融混合できる添加剤は、ポリマーの溶融温度以上に加熱されたとき熱可塑性ポリマーと密着を形成することができ、かつ、冷却するとポリマーから相分離する物質である。液体とポリマーとの相溶性は、ポリマーと液体とを加熱して透明均質な溶液を形成することによつて測定できる。ポリマーと液体との密着がすべての液体状態で形成できなければ、その液体はポリマーと共に使用することには不適当である。実際には、使用される液体には、室温では固体であるが、ポリマーの溶融温度では液体である化合物である。一般に、非揮発性ポリオレフィン用としては、高度な溶解度パラメーターを有する非揮発性有機溶

液が溶融温度で一般に有用である。選択したポリマーがポリマー溶融温度で液体ブレンド中に可溶性であり、かつ、形成された溶液が冷却すると相分離を形成する際において2種以上の液体混合物も使用できる。

脂肪族および芳香族、脂肪族、芳香族および環式アルコール、第一および第二アミン、芳香族およびエトキシカル化アミン、ジアミン、エステル並びにジアステル、エーテル、ケトンおよび各種の炭化水素および複素環式化合物を含む各種の有機化合物が、相溶性液体として有用なことが発見されている。

選ばれるポリマーがポリプロピレンのときは、鉱油のような脂肪族炭化水素、ジブチルフタレートのようなエステル、ジベンジルエーテルのようなエーテルが相溶性液体として有用である。ポリマーが高密度ポリエチレンのときは、鉱油のような脂肪族炭化水素またはメチルノニルケトンのような脂肪族ケトンまたはジブチルフタレートのようなエステルが相溶性液体として有用である。

低密度ポリエチレンと共に使用する相溶性液体には、デカン酸およびオレイン酸のような脂肪族酸またはデシルアルコールのような第一アルコールが含まれる。

使用される液体-ポリマー系に対して予め定められた温度範囲から選ばれる実際のポリマー濃度は、装置上の配管によつて限定される。ポリマー濃度および分子量は、冷却すると形成する微小孔構造が次の加工工程における取扱いのために適切な強度を有するのに十分でなければならない。ポリマー濃度は、液体-ポリマー溶融溶液の粘度が物品の付着に使用される装置に対して好適であるような濃度でなければならぬ。相溶性液体中におけるポリマー濃度は、一般に、約10〜80重量%であり、これは相溶性液体濃度の20〜90重量%に相当する。

熱可塑性ポリマーと相溶性液体との相対量は、各系と共に変化する。一定の系内において使用することができるポリマー濃度は、第1図に示すようなポリマー-液体系の温度-組成グラフを参照

にして決定できる。かようなグラフは、
Snoeders, Van Aartsen および Steenbergenによ
つて solloid - Z. U. Z. Polymere, 243,
14~20 (1971) に示されているような公
知の方法によつて容易に作図できる。

アからエまでの曲線部分は、熱力学平衡液一固
相分離を表わす。 T_{ucst} は上部臨界相転移温度、す
なわち、液一固相分離が起こるであろうその系の
最高温度を表わす。 ϕ_{ucst} は、臨界組成を表わす。
本発明の微孔質ポリマーの形成のためには、特定
の系に使用されるポリマー濃度は ϕ_{ucst} 以上でな
なければならない。ポリマー濃度がこれより低け
れば、系の冷却に伴つて起こる相分離は不連続ポリ
マー相を有する連続液相を形成し、十分な一体性
に欠ける構造になる。

エからイまでの曲線の部分は、平衡液一固相分
離を表わす。あるいはまた、相溶性液体は熱可逆
性ポリマーと相溶性液体系が全組成範囲にわたつ
て液一固相分離または液一液相分離を示すように
選ぶことができる。系内における一定の冷却速度

に対して、相溶性液体の結晶化温度一温度曲線が
決定でき、この曲線から一定の冷却速度で所望の
微孔質構造を生成するであろうポリマーおよび液
体の濃度を決定できる。結晶化曲線の決定は、平
衡結晶性ポリマーを配合した系のための温度一濃度
相図を決定する別法である。

本発明の方法において、所望の冷却速度は、相
分離が熱力学平衡条件下で起こらないに十分な冷
却速度である凝りにおいて広い温度域内で変化でき
る。多数の液体-ポリマー系において、液体-ポリ
マー濃度の冷却速度が低いと、液一固相分離を
起こすには十分であるときは、液一液相分離は実
質的に均一な寸法の多数の液体小滴の形成と実質
的に同時に液一液相分離が起こる。冷却速度が小
滴を形成するような速度のときは、得られる微孔
質ポリマーは気泡状微細構造を有する。液体-ポ
リマー濃度の冷却速度が遅いときは、溶液は尖点
(Spinodal) 分離と呼ばれる間隙現象が行なわれ、
得られた微孔質ポリマーは連続気泡微細構造を有
するであろう。この微細微孔質構造はレス状構

造と呼ばれる。脂溶性ポリマーを含む多数のポリ
マー系では、冷却速度が液一固相分離が得られる
のに十分であるときは、得られる微孔質ポリマー
は球状状 (Spherulitic) 微細構造を有するであ
ろう。かように、冷却速度および使用する液体-
ポリマー系を変化させることによつて、液一固相
または液一液相分離法のいずれかにより異なる微孔
質構造を得ることができる。

添加剤は固を溶解させて溶解させる前または凝
で抽出抽出によつて形成した構造から除去され、
添加剤が添加剤に代つてポリオレフィン物質の微孔
中に入る。シート接合の前に添加剤の添加剤との照
換は、重々のシートが比較均つたため添加剤の
除去が容易かつ迅速であり、また、除去すべき比
較的粘着性添加剤も比較均等に除去できる利点
を有する。

ポリオレフィンシート物質から添加剤を抽出す
ることができ、かつ、ポリオレフィンポリマーを
膨らませる任意の添加剤が、本発明の方法におけ
る抽出用添加剤として使用できる。アルカン、ハロ

ゲン化アルカン、アルコール、ケトンおよび芳香
族脂肪族が添加剤抽出用として一般に好適である。
かような抽出用添加剤は、1, 1, 1, -トリクロ
ロエタン、メチル エチルケトン、トルエンお
よびイソプロピルアルコールが含まれる。

凝結期が添加剤抽出によつて除去され、融合す
べき微孔質ポリオレフィンシートを接触させた後に、
添加剤を蒸発させ、そしてシートを接触表面で互に
接合させる。

形成されたシートは互に接触させる前に乾燥さ
せてはならない。添加剤または抽出用添加剤のい
ずれかが、シートを互に接触させるまではシート中
に残留させなければならない。

微孔質ポリオレフィン物品の製造に使用される
添加剤は、ポリマーの非晶質領域中に溶解される
ことによつてポリマーを膨らませる傾向がある。
添加剤除去用に使用される添加剤は、添加剤が乾燥
されるまでは同じ非晶質領域を膨らまたは凝縮中に
吸着される。ポリマーは乾燥すると類分凝縮する。
本発明の接着工程の間、抽出用添加剤はポリマーシ

ートを縮小させ、そして、ポリマーシートが露出に露出しているから、乾燥によつて隣面シートが縮み、ポリマーのこぶ (node) の点と点との接合を起こし、ここでポリマー後表面に接着結合が出現するものと考えられている。接着結合はこれらが接合している固体の表面に対する分子の極めて小さい面における接合である。

驚くべきことに、この接合が行なわれるのに外面からの物理的手段を加える必要がない。従つて、ラミネートの中層界面は損傷を受けず、かつ、ラミネートの各シートは次のシートの界面までその特性を保持している。

本発明のこの種の中間層接着の利点は、高い中間層接着強度、人工的接着によつて妨害されない層々の間の特性の保持および異なる性質の層を接合させることである。例えば、両様なシートのラミネートの気孔率および空隙容積は、接着前の単層のシートのそれらと同じである。またこれらの特性は、ラミネートの各シートの性質を変化させることによつて各種の要求に適合するように調整

できる。

溶解性液体の除去および所望により、延伸張に、穿られた微孔質物質は例えば液体溶剤溶液、溶剤分散液または固体のような各種の物質の添加によつて改質することができる。かような物質は多数の追加の方法に吸収させることができ、これらの物質は微孔質層の多孔質構造内に付着する。吸収された物質は、微孔質構造中に物理的に閉じ込められるかまたは微孔質構造のポリマー物質と化学的に反応する。吸収される物質の例には、染料、香料、静電防止剤、界面活性剤および殺虫剤が含まれる。液可塑性ポリマーにはウレタンモノマーを吸収させることができる。これらはその場所で開催して液体不透過性、溶気透過性物質が得られる。

本発明の微孔質ラミネートシートは、テープ、ピンホールのない包装、バッテリーセパレーター、濾用包膜、およびフィルターのような広い範囲の用途に有用である。制御された多孔質複合体は、各物質が別個に制御された多孔質性を有する異種

の物質を一面に塗布させることによつて得られる。組織的な多孔質シートを比較的に低い多孔質シート面に塗布させて取扱い可能なフィルター物質を得ることができる。多孔質性の勾配を利用する他のフィルター製品では比較的高い透過能力および比較的に長いフィルター寿命が得られる。

本発明を次の実施例によつてさらに説明する。実施例において別記しない限りすべての部およびパーセントは重量で示す。実施例において、「Gurley Seconds」として報告する値は、ASTM-D-792-58方法Aによるシート物質を50 ccの空気が通過するのに要した秒で示した時間の測定値である。密度はASTM-D-792-66の比重測定によつて測定したg/ccで示す前である。空隙容積は、次式により多孔質膜の測定密度および一定のポリマー密度に基づく：

$$\text{空隙容積} = 1 - \frac{\text{測定した膜密度}}{\text{一定ポリマー密度}} \times 100\%$$

実施例 1

約0.07のメルトインデックスを有する高密度ポリエチレン (American Hoechst Company, Leominster, Massachusettsから商標名GM 9 2 5 5 F 2として入手できる) 約26重量%および約74重量%の炭素 (Amoco Oil Companyから商標名AMOCOTM White Mineral Oil # 3 1 USP Gradeとして入手できる) の組成物を使用し、U. S. P. No. 4, 539, 256に記載の準一液相分岐方法を使用して厚さ0.3mmシートの物質を製造した。ポリエチレン/炭素ブレンドを、0.05cmのギャップがある30、5cm炭素ダイを通し160℃の溶融温度に維持されている40mm二軸スクリュー押出機を使用し32℃に維持されている浅底ホイール上に連続押出した。この物質の5枚のシートを1、1、1トリクロロエタン中に浸漬し、炭素を除去し、かつ、置換えた。溶剤阻層シートを互の上に重ね、そして、乾燥のため拘束フレーム上に取付け、この時点からシートはフレーム中において収縮および緊張しはじめ、ここで層間に接着接着が起こった。乾燥後合

体を82℃で3×3に2倍延伸し、かつ、95℃で1分間加熱した。2倍延伸の前または後に多孔質物質の層を手によって分離する実験では、各層が十分に接着し、分離できないことが証明された。5層膜孔質ポリオレフィンシートは、50.4秒のGurley値、0.082g/ccの密度、91.4%の空隙容積および0.66mmの厚さを有した。

実施例 2

0.8のメルトフローインデックスを有するポリプロピレン(Himont社、Wilmington、DelawareからPro-faxTM6723の商標名で入手できる)、約40重量%および約80重量%の鉱油から成る胎液物を使用し、U.S.P.No.4,726,989に記載のように成核剤を配合して液-固相分離法を使用して厚さ0.1mmのシート物質を製造した。0.3重量%（ポリマー濃度に基づいて）のジベンジリデンソルビトール成核剤（Hiliken Chemical社からHilidTM3905の商標名で入手できる）を配合し、これを押出前にポリプロピレ

ン・ペレット上に乾式散布した。ポリプロピレン/鉱油ブレンドを、0.05mmのギャツプを有する30.5mm拡張ダイを通して205℃にて維持されている40mmの2軸スクリーン押出機により49℃に維持されている流延ホイール上に溶融押出した。この物質の2枚のシートを1.1-トリクロロエタン中に浸漬して鉱油を除去し、かつ、これを置換えた。溶剤残留シートを互に熱風乾燥して、乾燥のための陶素フレーム上に取付けた。シートが乾燥するに伴い、これらはフレーム中で収縮および緊張しはじめ、ここで断面に収縮接着が起こった。乾燥後合体を95℃で2.5×2.5に延伸した。手による多孔質物質の層を2倍延伸の前および後に引離す実験では、層は十分に接着しており引離すことができないことが証明された。この2層膜孔質ポリプロピレンシート物質は、13.4秒のGurley値、0.193g/ccの密度、78.6%の空隙容積および0.10mmの厚さを有した。

第2図は本発明の実施例2によつて製造した2

層のポリプロピレン膜孔質シートの界面境界線の顕微鏡写真である。顕微鏡写真の左半分は、1000×の倍率であり、左半分の一部（左半分内の小さい長方形で囲つて示す）はさらに10,000×に拡大し、顕微鏡写真の右半分に膜孔質シートの界面境界線のさらに詳細な横断面図として示した。顕微鏡写真右半分の下部右角に示したバー線図（白の突起に続く二重タツツシ）は長さを示す尺度線図である。バー線図の白突起部分は顕微鏡写真の左半分においては10μであり、右半分においては1μである。

第3図は左半分で1000×そして、右半分で10,000×の同じ分割スクリーン倍率での第2図の膜孔質ラミネートの表面構造の顕微鏡写真である。

実施例 3

約41重量%のポリプロピレン（PRO-FAXTM6723）および約59重量%のN,N-ビス（2-ヒドロキシエチル）タローアミン（Armax Chemical社からArmostatTM310の商標

名で入手できる）から成る組成物を使用し、U.S.P.No.4,247,498に記載のような液-固相分離法を使用して0.17mm厚さのシート物質を製造した。ポリプロピレン/タローアミンブレンドを、15.2×0.0178mmのギャツプの拡張ダイを通して260℃の溶融温度に維持されている1" Milliken 押出機を使用し、60℃に維持されている流延ホイール上に溶融押出した。この物質の2枚のシートを1.1-トリクロロエタン中に浸漬して、タローアミンを除去および置換えた。溶剤残留シートを相互に熱風乾燥、乾燥用の陶素フレームに取付けた。シートが乾燥するに伴い、これらはフレーム中において収縮かつ緊張し、ここで断面に収縮接着が起こった。乾燥後合体は、121℃で2.0×2.0に2倍延伸した。2倍延伸の前および後に手によって多孔質物質の層を引離す試みによつて、層は十分に接着し、かつ、分離できないことが証明された。2層膜孔質ポリプロピレンシート物質は、24.2秒のGurley値、0.186g/ccの密度、

81.6%の空隙容積および0.21mmの厚さを有した。

実施例 4

実施例2のように製造したポリプロピレン/鉱油の単一シートおよび実施例1のように製造したポリプロピレン/鉱油の単一シート1.1.1-トリクロロエタン中に浸漬し、鉱油を除去し、かつ、乾燥させた。層間界面シートを相互に積重ね、そして乾燥用缶内装フレーム中に取付けた。シートが乾燥するに伴い、これらはフレーム中において収縮、かつ、緊張し、ここで層間に接合を生じた。乾燥後全体を85℃で2.5×2.5に2倍延伸した。2倍延伸の前および後で手により多孔質物質の層を引張る実験では層が十分に接合していることが証明された。2層の多孔質ポリプロピレン/ポリエチレン物質は、14.5秒のGurley値、0.158g/ccの密度、83%の空隙容積、および0.11mmの厚さを有した。

実施例 5

第1シートが49重量%のポリエチレンおよび

れらはフレーム中において収縮かつ、緊張しはじめた、ここで層間に接合接合が生じた。乾燥後全体を88℃で3×3に2倍延伸した。2倍延伸の前後で手によつて多孔質物質の層を引張る実験では、層は十分に接合しており、かつ、分離できないことが証明された。2層ポリプロピレン多孔質シートは、71.2秒のGurley値、0.176g/ccの密度、81.5%の空隙容積および0.08mmの厚さを有した。

比較例 1

乾燥、未延伸ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)の2枚のシートに加工助剤であるIsoparTM (イソパラフィン石油炭化水素、EXXON CO. から入手できる)を吸収させ、次いで溶剤で抽出してIsoparTMを除去した。層間界面シートを積重ね、かつ、両端フレームに取付け乾燥させた。乾燥後に、無状PTFEシートをフレームから取外した。このシートは接合しておらず、フレームから取外した点検に割れて落ちた。

比較例 2

51重量%の鉱油を含有し、第2シートが34重量%のポリエチレンおよび66重量%の鉱油を含有したのを除いて、実施例1の後一組面分離方法によつて2枚のポリエチレン/鉱油のシートを製造した。各シートの試料を鋼板に1.1.1-トリクロロエタン中に浸漬し、鉱油を除去および置換した。各層間界面シートを相互に両端フレーム中に取付け、乾燥させ、かつ、88℃で3×3に2倍延伸した。49重量%のポリエチレンおよび51重量%の鉱油を使用して製造したシートは、42.4秒のGurley値、0.253g/ccの密度、73.5%の空隙容積および0.05mmの厚さを有した。34重量%のポリエチレンおよび66重量%を使用して製造したシートは、20.4秒のGurley値、0.103g/ccの密度、89.2%の空隙容積および0.03mmの厚さを有した。

各シートの別の試料を1.1.1-トリクロロエタン中に浸漬して、鉱油を除去および置換した。層間界面シートを積重ね、乾燥のため両端フレーム中に取付けた。シートが乾燥するに伴い、こ

82重量%のPTFEおよび18重量%のIsoparTMを含有する新しく加工したPTFEシート物質の2枚のシートを1.1.1-トリクロロエタンで層間洗浄し、IsoparTMを除去した。層間界面シートを積重ね、両端フレームに取付け、そして、乾燥させた。乾燥後に、無状PTFEシートをフレームから取外した。シートは接合しておらず、フレームから取外した点検に割れて落ちた。

当業者には本発明の要旨から逸脱することなく様々な変法および改良方法が明かになるであろう、そして、本発明は説明の目的で附属図に示した事項に拘限されない。

4. 側面の簡潔な説明

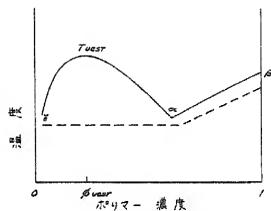
第1図は本発明の熱可塑性ポリマー/担持性液体系の構造一組面プロットである。

第2図は、本発明の実施例2の2層の多孔質ポリプロピレン層の界面境界線の横断面の積重ね写真である。

第3図は、本発明の実施例2の接合ポリプロピ

レン層の表面の顕微鏡写像である。

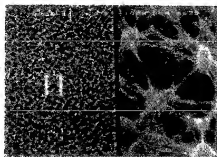
代理人 堀 村 昭



第 1 図



第 2 図



第 3 図